

D8.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-008185

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/203

G30B 29/38

H01L 21/205

H01L 33/00

(21)Application number : 06-156807

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 15.06.1994

(72)Inventor : IKEDA MASAKIYO  
NAKAI AKINOBU**(54) MULTILAYER STRUCTURE AND GROWTH METHOD OF GAN-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a high quality buffer layer without receiving influence of fluctuation between lots of NH<sub>3</sub> cylinders and thereby to obtain crystal thin film of a GaN based compound semiconductor having the mirror-surface by providing a buffer layer consisting of InGa<sub>N</sub> of the specified composition on a sapphire substrate and then forming thereon a single crystal thin film of the GaN-based compound semiconductor.

**CONSTITUTION:** The In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x≤0.3) is provided as a buffer layer on a sapphire and single crystal thin film of the GaN-based compound semiconductor (Ga<sub>z</sub>Al<sub>1-z</sub>)<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N (0≤y≤1) is also provided thereon. In the GaN-based compound semiconductor thin film growing method, the sapphire substrate is heat-processed at 900 to 1100° C with the organic metal vapor phase growth method causing a buffer layer consisting of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x≤0.3) using TMGa, TMI<sub>n</sub>, NH<sub>3</sub> as the raw materials to grow on this substrate, keeping the sapphire substrate at 300 to 700° C for the heat treatment thereof at 900° C or higher.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-8185

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 12 日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 鏡別記号 | 片内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| H 0 1 L 21/203            |      | M 9545-4M |     |        |
| C 3 0 B 29/38             |      | D 9261-4G |     |        |
| H 0 1 L 21/205            |      |           |     |        |
| 33/00                     |      | C         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-156807

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 6 月 15 日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 池田 正清

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 中井 昭暢

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古

河電気工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 箕浦 清

(54) 【発明の名称】 GaN 系化合物半導体薄膜の積層構造および成長方法

(57) 【要約】

【構成】 有機金属気相成長法を用い、サファイヤ基板を 900~1100℃で熱処理する工程、該サファイヤ基板を 300~700℃に保持して該基板上に TMG、TMIn、NH<sub>3</sub> を原料として In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x≤0.3) からなるバッファ層を 0.005~0.2μm の厚さに成長させる工程、該 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 層を 900℃以上で熱処理する工程及び該 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 層上に TMGa、TMIn、又は TMAI の少くとも 1 種と NH<sub>3</sub> を原料として GaN 系化合物半導体 ((Ga, Al)<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N (0≤z≤1, 0≤y≤1)) の単結晶薄膜を成長させる工程からなることを特徴とする GaN 系化合物半導体薄膜の成長方法。

【効果】 本発明によればサファイヤ基板上に GaN 系化合物半導体薄膜を成長させる際のバッファ層が酸素を取り込むことがなくなるので、得られる薄膜は酸素に起因する白濁もなく安定した鏡面となる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 サファイヤ基板上にバッファ層として  $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 0.3$ ) を設け、その上に  $GaN$  系化合物半導体 ( $(Ga, Al)_{1-z}In_zN$  ( $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ )) の単結晶薄膜を設けたことを特徴とする  $GaN$  系化合物半導体薄膜の積層構造。

【請求項2】 有機金属気相成長法を用い、サファイヤ基板を  $900 \sim 1100^\circ C$  で熱処理する工程、該サファイヤ基板を  $300 \sim 700^\circ C$  に保持して該基板上にトリメチルガリウム ( $Ga(CH_3)_3$ ; TMGa)、トリメチルインジウム ( $In(CH_3)_3$ ; TMIIn)、アンモニア ( $NH_3$ ) を原料として  $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x \leq 0.3$ ) からなるバッファ層を  $0.005 \sim 0.2 \mu m$  の厚さに成長させる工程、該  $In_xGa_{1-x}N$  バッファ層を  $900^\circ C$  以上で熱処理する工程及び該  $In_xGa_{1-x}N$  バッファ層上に TMGa、TMIIn、トリメチルアルミニウム ( $Al(CH_3)_3$ ; TMAI) の少なくとも1種と  $NH_3$  を原料として  $GaN$  系化合物半導体 ( $(Ga, Al)_{1-z}In_zN$  ( $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ )) の単結晶薄膜を成長させる工程からなることを特徴とする  $GaN$  系化合物半導体薄膜の成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード等を用いる  $GaN$  系化合物半導体 ( $(Ga, Al)_{1-z}In_zN$ ) 薄膜の積層構造と成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $GaN$  系化合物半導体は青色発光ダイオードの材料として最近注目されている。そしてこれら化合物半導体薄膜を得るには通常サファイヤを基板として用い、そのC面の表面に有機金属気相エビタキシー法 (MOVPE法) や分子線エビタキシー法 (MBE法) 等の気相エビタキシャル成長法を用いている。なお基板にサファイヤを用いるのはこれら化合物半導体と格子整合する材料が他に存在しないためである。

【0003】 サファイヤと  $GaN$  や  $AlN$  との格子不整合率はそれぞれ16.1%及び13.2%とかなり大きい。このためサファイヤ基板上に基板温度  $1000^\circ C$  で、 $Ga$  源としてトリメチルガリウム (TMGa:  $Ga(CH_3)_3$ )、 $N$  源としてアンモニア ( $NH_3$ ) を用いて通常の有機金属化学蒸着法 (MOCVD法) で  $GaN$  を成長させると六角形のファセットを有する凹凸が形成された欠陥の多い薄膜しか得られない。

【0004】 これを解決する手段として、従来2段階成長法が提案されている (例えば公知例①としてI. Akasaki et al., J. Crystal Growth 98(1989) 209 及び特開平2-229476号公報、公知例②としてS. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993) L8、また公知例③として特開平4-297023号公報がある。)。図1にこの2段階成長法のシーケンスを示し、以下にMOVPE法を

2

上記公知例に適用した場合を説明する。なおこの場合  $Ga$  源としてはTMGaを、 $Al$  源としてはトリメチルアルミニウム (TMAI:  $Al(CH_3)_3$ ) を、 $N$  源としては  $NH_3$  を用い、成長させる  $GaN$  系化合物半導体としてはいずれの例でも  $GaN$  である。

## 【0005】 (I) 公知例①について

(a)  $T_1 = 1150^\circ C$  で10分間、 $H_2$  中にて基板を熱処理して基板のクリーニングを行う。

(b)  $T_2 = 600^\circ C$  でTMAIと  $NH_3$  を反応炉に導入し、基板上にバッファ層として  $AlN$  を500オングストローム成長させる。

(c)  $T_3 = 1000^\circ C$  でTMGaと  $NH_3$  を反応炉に導入して  $AlN$  のバッファ層上に  $GaN$  を成長させる。

## 【0006】 (II) 公知例②について

(a)  $T_1 = 1050^\circ C$  で  $H_2$  中にて基板を熱処理する。

(b)  $T_2 = 510^\circ C$  でTMGaと  $NH_3$  を反応炉に導入し、基板上にバッファ層として  $GaN$  を250オングストローム成長させる。

(c)  $T_3 = 1020^\circ C$  でTMGaと  $NH_3$  を反応炉に導入し、さらに  $GaN$  を成長させる。

## 【0007】 (III) 公知例③について

(a)  $T_1 = 1060^\circ C$  で  $H_2$  中で基板を熱処理する。

(b)  $T_2 = 500^\circ C$  でTMGa、TMAI及び  $NH_3$  を反応炉に導入して基板上にバッファ層として  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  を200オングストローム成長させる。

(c)  $T_3 = 1030^\circ C$  でTMGaと  $NH_3$  を反応炉に導入して、バッファ層上に  $GaN$  を成長させる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記従来の技術で  $GaN$  化合物半導体薄膜の成長を行った場合、以下のように薄膜結晶が白濁してしまう場合があり、その改善が望まれていた。

【0009】 即ちサファイヤ基板2枚を用意し、それぞれの上に図1の温度シーケンスに従って次の手順で異なるバッファ層を有する  $GaN$  化合物半導体薄膜を成長させた。

(a)  $T_1 = 1000^\circ C$  で  $H_2$  中で基板を10分間熱処理した。

(b) バッファ層として次のように  $GaN$  と  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  の2種類を別個に基板上に成長させた。

(イ)  $T_2 = 500^\circ C$  でTMGa及び  $NH_3$  をそれぞれ  $4 \mu mol/min$  及び  $1 SLM$  (Standard Liter / Minute) の流量で反応炉に導入してバッファ層として  $GaN$  を成長時間4分間で膜厚250オングストロームに成長させた。

(ロ)  $T_2 = 500^\circ C$  でTMGa、TMAI及び  $NH_3$  をそれぞれ  $2 \mu mol/min$ 、 $2 \mu mol/min$  及び  $1 SLM$  の流量で反応炉に導入してバッファ層として  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  を成長時間4分間で膜厚250オングストロームに成長させた。

(c)  $T_3 = 1000^\circ C$  でTMGa及び  $NH_3$  をそれぞれ  $70 \mu mol/min$  及び  $3 SLM$  の流量で反応炉に導入して上記い

3

ずれのバッファ層上にも、Ga<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜を成長時間10分間で膜厚1μmに成長させた。

【0010】このような成長工程で使用するNH<sub>3</sub>、ガスの供給源としては通常ポンプ入りNH<sub>3</sub>を用いるが、この際異なるロットの5本のNH<sub>3</sub>、ポンプを用い、それぞれ\*

4

\*れ上記のバッファ層の成長を行った場合のGa<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜の表面状態を観察してその結果を表1に示した。

【0011】

【表1】

| バッファ層の種類                            | NH <sub>3</sub> ポンプのロット番号 |    |    |    |    |
|-------------------------------------|---------------------------|----|----|----|----|
|                                     | #1                        | #2 | #3 | #4 | #5 |
| GaN                                 | ○                         | ○  | ○  | △  | △  |
| Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N | ○                         | ○  | ×  | ×  | ×  |

○：鏡面、△：わずかに白濁、×：白濁、××：非常に白濁

【0012】表1から明らかなようにAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nをバッファ層とした場合はかなり程度の悪い白濁がみられるが、GaNをバッファ層とした場合の白濁はわずかであった。しかしいずれの場合でもこのような従来技術ではバッファ層がNH<sub>3</sub>、ポンプのロットのバラツキの影響をうけてしまうので鏡面結晶が得られない場合があっ

た。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような問題に鑑み検討の結果、NH<sub>3</sub>、ポンプのロット間のバラツキの影響を受けることなく品質の良好なバッファ層が得られ、従って鏡面状態の結晶薄膜が得られるGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜の積層構造と該薄膜の成長方法を提供するものである。

【0014】即ち本発明のGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜の積層構造は、サファイヤ基板上にバッファ層としてIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x≤0.3)を設け、その上にGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体((Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N (0≤z≤1, 0≤y≤1))の単結晶薄膜を設けたことを特徴とするものである。

【0015】また本発明のGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜の成長方法は、有機金属気相成長法を用い、サファイヤ基板を900～1100℃で熱処理する工程、該サファイヤ基板を300～700℃に保持して該基板上にTMGa、TMIn、NH<sub>3</sub>を原料としてIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<x≤0.3)からなるバッファ層を0.005～0.2μmの厚さに成長させる工程、該In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層を900℃以上で熱処理する工程及び該In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層上にTMGa、TMIn、TMAIの少なくとも1種とNH<sub>3</sub>を原料としてGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体((Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N (0≤z≤1, 0≤y≤1))の単結晶薄膜を成長させる工程からなることを特徴とするものである。

【0016】

【作用】一般にNH<sub>3</sub>は水を吸収し易いガスである。従

20

って上記の従来法でバッファ層を成長させると導入したNH<sub>3</sub>に含まれる水分からの酸素がバッファ層に取り込まれ、これを900℃以上で熱処理しても良質の結晶とならないために上記したような白濁が発生するものと推定される。例えばAlGaAsはGaAsより酸素が取り込まれやすく、このAlGaAsをバッファ層に用いた場合の方がGaAsをバッファ層に用いた場合よりもその上に成長させるGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜の白濁の程度が悪い。以上のことからバッファ層として酸素の取り込まれにくい材料を用いることが白濁の抑制に効果があるものと考えられる。

【0017】また酸素はVI族元素であるのでGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜においてはV族サイトの空孔に入りやすい。従ってV族サイトの空孔が少なくなる条件でバッファ層を成長させることが望ましい。ところが上記のようにバッファ層の成長温度は500℃付近と低いのでV族原料であるNH<sub>3</sub>の分解が進みにくい。これを解決するには同時に導入するIII族原料としてより分解しやすい原料を用い、NH<sub>3</sub>と反応するメチルラジカルを多量に発生させればよいといえる。ここでIII族原料としてはTMInの方がTMGaよりも低温で分解しやすい。従ってバッファ層としてはInを含むIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nを用いる方が単にGaNを用いる場合よりも酸素の影響を受けにくいといえる。

40

【0018】なおバッファ層上に成長させるGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜の場合は成長温度が1000℃と高温であるため使用する原料のNH<sub>3</sub>の分解が促進されるので酸素の影響を受けにくくなっている。従って極端に残留水分の多いNH<sub>3</sub>の使用を除外すれば該薄膜中に酸素が取り込まれるおそれはない。

【0019】以上のような考察の結果本発明ではバッファ層としてIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nを用いたものであるが、このIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層は成長時には多結晶である。ところが該バッファ層上に成長させるGa<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜の成長時に温度を1000℃まで上昇させるた

50

め該バッファ層は部分的に単結晶化し、該Ga<sub>1-x</sub>N系化合物半導体薄膜用の種結晶として作用することになる。

【0020】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに説明する。

【0021】（実施例1）サファイヤ基板3枚を用意し、それぞれの上に図1に示すシーケンスにより以下の工程で異なるバッファ層を有するGa<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜

\* 膜を成長させた。

(a) T<sub>1</sub> = 1000°CでH<sub>2</sub>中で10分間基板を熱処理した。

(b) T<sub>2</sub> = 500°CでTMGa、TMIn、NH<sub>3</sub>をそれぞれ以下の流量で反応炉内に導入して、別個の基板上にバッファ層として以下の3種類の各々組成比の異なるIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0 < x ≤ 0.3)を4分間成長させた。（膜厚は 250~300 オングストローム）

| バッファ層組成                                 | 各原料の流量     |               |                 |
|---|------------|---------------|-----------------|
|   | TMGa       | TMIn          | NH <sub>3</sub> |
| In <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.85</sub> N | 4 μmol/min | 0.20 μmol/min | 1 SLM           |
| In <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.90</sub> N | "          | 0.44 "        | "               |
| In <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.95</sub> N | "          | 1.0 "         | "               |

(c) T<sub>3</sub> = 1000°CでTMGa及びNH<sub>3</sub>をそれぞれ70 μmol/min 及び3 SLMの流量で反応炉に導入して上記いずれのバッファ層上にもそれぞれGa<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜を10分間で1 μmの厚さに成長させた。

【0022】なお図1においてT<sub>1</sub> = 1000°Cまで昇温し、その温度に安定するまで3分間保持した後工程(c)のGa<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜の成長を行うが、この昇温と保持の部分が本発明におけるIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層の 900°C以上での熱処理工程に該当する。

※【0023】また、上記の工程 (b)において使用するN H<sub>2</sub>、ガスのボンベとしては、上記従来技術に従って実施した試験時に使用したロット番号#1、#3~#5と同一のものを用いて3種類のバッファ層を成長させた。その後 (c)工程を経て得られたGa<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜の表面状態を観察してその結果を表2に示した。なお表面状態の評価記号は表1に同じである。

【0024】

※ 【表2】

| バッファ層の種類                                | NH <sub>3</sub> ボンベのロット番号 |    |    |    |
|---|---------------------------|----|----|----|
|   | #1                        | #3 | #4 | #5 |
| In <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.85</sub> N | ○                         | ○  | △  | ○  |
| In <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.90</sub> N | ○                         | ○  | ○  | ○  |
| In <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.95</sub> N | ○                         | ○  | ○  | ○  |

【0025】表1及び表2から従来技術では薄膜表面の白濁の程度が著しかったNH<sub>3</sub> ボンベのロット番号#4及び#5の場合でも、バッファ層のIn組成が0.1及び0.2の場合は完全な鏡面が得られた。即ちIn組成0.1及び0.2のIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層はNH<sub>3</sub> ボンベのロットの影響は受けないことが判る。

【0026】（実施例2）実施例1の工程 (b)においてバッファ層の組成をIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nとするために各

原料の流量を実施例1の条件と同じに調整し、さらに基板温度とGa<sub>1-x</sub>N化合物半導体薄膜の成長時間（膜厚）を表3の通り変化させたときの該薄膜表面の状態を観察し、その結果を表3に併記した。なおNH<sub>3</sub> ボンベはロット番号#5のものを用いた。また表中表面状態の評価記号は表1に同じである。

【0027】

【表3】

| 試料番号 | 基板温度<br>(°C) | 成長時間<br>(膜厚)        | 表面状態 |
|------|--------------|---------------------|------|
| 1    | 500          | 1分30秒 (100オングストローム) | ○    |
| 2    | "            | 24分 (1500オングストローム)  | ○    |
| 3    | 400          | 4分 (250オングストローム)    | ○    |
| 4    | 650          | " ( " )             | ○    |

【0028】表3から明らかなようにIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nからなるバッファ層の基板の温度や成長時間を種々変化させても得られるGa<sub>0.5</sub>N化合物半導体薄膜の表面状態は良好である。

【0029】(実施例3) 図2に示すシーケンスによりサファイヤ基板上に以下の工程でGa<sub>0.5</sub>N化合物半導体を成長させた。

(a) T<sub>1</sub> = 1000°CでH<sub>2</sub>中で10分間基板を熱処理した。

(b) T<sub>2</sub> = 500°Cでバッファ層としてIn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nを成長させるため反応炉内にTMGa、TMIn及びNH<sub>3</sub>をそれぞれ4 μmol/min、0.44 μmol/min及び1 SLM導入して4分間成長させた。

(c) T<sub>3</sub> = 850°C又は900°CでNH<sub>3</sub>を1 SLM流しながら2分間熱処理した。

(d) T<sub>4</sub> = 800°Cで反応炉内にTMGa、TMIn及びNH<sub>3</sub>をそれぞれ40 μmol/min、4.4 μmol/min及び3 SLM導入してInGa<sub>0.5</sub>N化合物半導体薄膜を16分間成長させた(膜厚は約1 μm)。

このように成長させたInGa<sub>0.5</sub>N化合物半導体薄膜の表面状態を調べた結果を表4に示す。なお表中の表面状態の評価記号は表1に同じである。

【0030】

【表4】

| 工程(c)の温度<br>T <sub>3</sub> (°C) | 表面状態 |
|---------------------------------|------|
| 850                             | △    |
| 900                             | ○    |

【0031】表4よりT<sub>3</sub> = 850°Cの場合は表面はやや白濁したが、T<sub>3</sub> = 900°Cでは鏡面の薄膜が得られることが判る。

【0032】

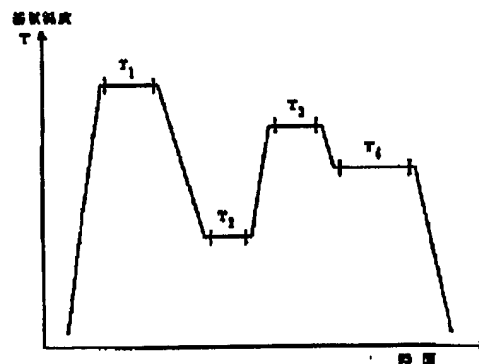
【発明の効果】このように本発明によればサファイヤ基板上にGa<sub>0.5</sub>N系化合物半導体薄膜を成長させる際のバッファ層が酸素を取り込むことがなくなるので、得られる薄膜結晶は酸素に起因する白濁もなく安定した鏡面となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Ga<sub>0.5</sub>N系化合物半導体薄膜を得るためのシーケンスを示す縦断図である。

【図2】本発明の一実施例で用いたシーケンスを示す縦断図である。

【図2】



(6)

特開平8-8185

【図1】

